ELETRORRECUPERAÇÃO DE COBALTO A PARTIR DE SOLUÇÕES OBTIDAS NO PROCESSAMENTO DE MINÉRIOS LATERÍTICOS DE NÍQUEL

PASSOS, F.A.C.M.[1], DUTRA, A.J.B.[1], SANTOS, I.D.[2]
[1]Universidade Federal do Rio de Janeiro (UFRJ), Departamento de Engenharia Metalúrgica e de Materiais, Laboratório de Eletroquímica Aplicada.
[2]Instituto Tecnológico da Vale/Vale S.A., Estrada Rancharia, s/n, 35400-000, Ouro Preto, MG.
e-mail: passosfabiano_vl@hotmail.com

RESUMO

O cobalto é obtido como subproduto do processamento de minérios de cobre e níquel, no qual a eletrorrecuperação é a última etapa. Seus parâmetros precisam ser minuciosamente controlados de modo a produzir cobalto metálico de elevada pureza e com elevada eficiência. O objetivo deste trabalho foi estudar a influência do pH, da concentração do cobalto em solução de sulfato, por voltametria cíclica, e da densidade de corrente, em testes de eletrólise, na eficiência de corrente catódica do processo, para futuramente utilizar os resultados na eletrorrecuperação do cobalto. Na voltametria cíclica, a faixa de potencial foi de 0 a -2,2 V, com velocidade de 20 $mV.s^{-1}$. Nos testes de eletrólise de longa duração, a densidade de corrente variou de 100 a 300 $A.m^{-2}$. Os depósitos obtidos foram analisados por microscopia óptica e microscopia eletrônica de varredura (MEV). Os resultados mostraram que a elevação do pH e da concentração de cobalto culminou em maiores eficiências de corrente, enquanto a densidade de corrente teve efeito oposto. Os depósitos mais homogêneos e lisos foram obtidos pelos testes com menor densidade de corrente.

PALAVRAS-CHAVE: cobalto, eletrorrecuperação, voltametria cíclica, eficiência de corrente.

ABSTRACT

Cobalt is obtained as a byproduct of the processing of copper or nickel ores, in which electrowinning is the last step. Their parameters need to be meticulously controlled in order to produce high purity metallic cobalt with high efficiency. The objective of this work was to study the influence of pH and cobalt concentration in sulfate solution, with cyclic voltammetry, and current density, with electrolysis tests, on the cathodic current efficiency of the process, in order to use the results on cobalt electrowinning in the future. In cyclic voltammetry, potential was analyzed from 0 to -2,2 V at a scan rate of 20 $mV.s^{-1}$. In the long-term electrolysis tests, the current density ranged from 100 to 300 $A.m^{-2}$. The obtained deposits were analyzed by optical microscopy and scanning electron microscopy (SEM). The results showed that high values of pH and cobalt concentration reached high current efficiencies, while current density had the opposite effect. The more homogeneous and smooth deposits were obtained by the tests with lower current density.

KEYWORDS: cobalt, electrowinning, cyclic voltammetry, current efficiency.

1. INTRODUÇÃO

O cobalto é aplicado no comércio de bens de consumo comuns, na indústria e no meio militar. Está presente em ligas e superligas, melhorando as propriedades destas para suas respectivas aplicações, ou como constituinte de compostos químicos em baterias, catalisadores e cerâmicos (ROBERTS, 2014).

Devido aos avanços tecnológicos no setor de telecomunicações, industrial e automobilístico nas últimas décadas, o cobalto se tornou um metal de grande importância sociedade atual. A maior aplicação em baterias culminou no aumento de sua demanda e, consequentemente, na elevação de seu preço por tonelada produzida, considerando que é um metal de pouca abundância e esparsamente distribuído na crosta terrestre (ROBERTS, 2014).

No mundo, 70% do cobalto provém de minérios lateríticos de níquel e, no caso do Brasil, é obtido principalmente a partir deste minério (BHAVAN, 2018; MOSKALYK, 2000). Devido à baixa do preço do níquel nos últimos 6 anos e à instalação de novas minas de custo mais baixo em países como a Indonésia, todas as minas de níquel brasileiras se encontram paralisadas desde 2013 (SMB, 2017). Apesar deste cenário, atualmente muitas empresas estão investindo na produção de carros elétricos, na intenção de substituir total ou parcialmente a frota de veículos à combustão interna por automóveis híbridos ou totalmente movidos à eletricidade, o que incentivar a normalização da produção de níquel e cobalto no Brasil (SHERRIT, 2018), trazendo benefícios à economia do país, que ainda se encontra em crise econômica.

A eletrorrecuperação é o processo no qual o metal, inicialmente em sua forma iônica em solução aquosa, é depositado na superfície de um catodo, a partir da aplicação de uma diferença de potencial entre catodo e anodo. No anodo insolúvel ocorre a oxidação da água. A eletrólise do cobalto é especificamente complexa, devido à geração de H_2 simultaneamente à eletrodeposição do metal no catodo (PLETCHER, 1990), além do efeito de impurezas provenientes de etapas anteriores no processo.

Dado seu elevado valor agregado e as complexidades do processo eletrolítico referentes à sua produção, é relevante o estudo da influência de alguns parâmetros na eletrorrecuperação do metal. Visto isso, o objetivo deste trabalho foi estudar a influência do pH e da concentração do metal nas curvas de polarização do cobalto, bem como o efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente catódica do processo e na morfologia dos depósitos obtidos, para em trabalhos futuros analisar o efeito combinado dessas variáveis de forma sistemática.

2. MATERIAL E MÉTODOS

A influência do pH e da concentração de cobalto na eletrólise foi verificada a partir de testes de voltametria cíclica, com o auxílio de um potenciostato IVIUM, modelo *B08090*. Foram preparadas soluções com concentração de 20, 40 e 60 $g.L^{-1}$ do metal, para o teste da concentração, e 50 $g.L^{-1}$para o teste de pH, a partir de sulfato de cobalto heptahidratado ($CoSO_4.7H_2O$). Os valores de pH estudados foram 3, 4 e 5.

Para os testes de voltametria cíclica, foi utilizado um béquer de 250 mL como célula eletrolítica, com tampa de acrílico provida de aberturas para o catodo, de aço inoxidável 304,

o anodo, de titânio revestido de óxido de rutênio (Ti/RuO_2), e o eletrodo de referência, de Ag/AgCl saturado. A área ativa do catodo foi de 1 cm². As curvas de polarização foram obtidas na faixa de potencial entre 0 e -2,2 V, com velocidade de varredura, ν, de 20 $mV.s^{-1}$ à temperatura ambiente (25 °C).

O efeito da densidade de corrente na eficiência de corrente foi estudado a partir de testes de eletrólise em célula eletrolítica composta por um béquer de 250 mL, jaquetado, com fluxo de água proveniente de um banho termostático, como mostra a Figura 1. Os eletrodos utilizados foram de aço inoxidável 304, como catodo, com área ativa de aproximadamente 3 cm², e de Ti/RuO_2, anodo com área de aproximadamente 1 cm².

(A) (B)

Figura 1. Célula Eletrolítica para testes de eletrólise.

A solução utilizada nos testes eletrolíticos foi preparada, a partir de sulfato de cobalto heptahidratado, com 50 $g.L^{-1}$ de cobalto, com adições de 15 $g.L^{-1}$ de sulfato de sódio (Na_2SO_4), para melhorar a condutividade da solução, 10 $g.L^{-1}$ de ácido bórico (H_3BO_3), para controlar o pH do meio aquoso, e 40 $mg.L^{-1}$ de lauril sulfato de sódio ($CH_3(CH_2)_{10}CH_2(OCH_2CH_2)_nOSO_3Na$), para controlar a rugosidade superficial dos depósitos e inibir a formação de pites causados por bolhas de hidrogênio. Todos estes aditivos são comumente utilizados em processos eletrolíticos industriais na produção de cobalto metálico.

O pH, a temperatura e a agitação foram mantidos no valor de 2,5 ± 0,1, 55 ± 2 °C, e 60 ± 5 rpm, respectivamente, com testes de duração de 1 dia, variando-se a densidade de corrente de 100 a 300 $A.m^{-2}$. A Equação (1) especifica o cálculo da eficiência de corrente, a partir da massa medida do depósito e da massa teórica calculada pela lei de Faraday, Equação (2), onde M é a massa molar do metal, i é a corrente aplicada, t é o tempo de eletrólise, n o número de elétrons envolvidos por mol do metal na reação e F a constante de Faraday.

$$\varepsilon = \frac{\text{massa do depósito}}{\text{massa teórica}} \quad (1)$$

$$\text{massa teórica} = \frac{M \times i \times t}{n \times F} \quad (2)$$

A morfologia dos depósitos produzidos nos testes de eletrólise com duração de 1 dia foi analisada macroscopicamente por lupa e microscopicamente por microscopia eletrônica de varredura (MEV), com feixe de elétrons retroespalhados, no equipamento da TESCAN®, modelo *VEGA3*, acoplado ao sistema de microanálise por dispersão de energia (EDS), no equipamento Nano GmbH, modelo *D-12489*, da BRUKER®.

3. RESULTADOS E DISCUSSÃO

3.1 Voltametria cíclica

Em uma solução aquosa de sulfato de cobalto, os íons de carga positiva aptos a sofrerem redução são o cobalto e o hidrogênio, cujas reações estão explicitadas nas Equações (3) e (4). No anodo insolúvel, ocorre a oxidação das moléculas de água com formação de oxigênio gasoso e íons H^+, de acordo com a Equação (5).

$$Co^{2+}{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow Co_{(s)} \qquad E^0 = -0{,}50\ V\ vs.\ Ag/AgCl\ sat \qquad (3)$$

$$2H^+{}_{(aq)} + 2e^- \rightarrow H_{2(g)} \qquad E^0 = -0{,}22\ V\ vs.\ Ag/AgCl\ sat \qquad (4)$$

$$H_2O_{(l)} \rightarrow \frac{1}{2}O_{2(g)} + 2H^+_{(aq)} + 2e^- \qquad E^0 = +1{,}01\ V\ vs.\ Ag/AgCl\ sat \qquad (5)$$

A primeira reação a ocorrer no catodo é a de redução do hidrogênio, por possuir potencial de eletrodo mais elevado que o do cobalto. A partir da formação de camadas de cobalto na superfície do eletrodo, a velocidade de formação do H_2 aumenta, dado que o metal em questão é um catalisador da geração deste gás (PLETCHER, 1990). A Figura 2 mostra curvas de polarização em função do pH.

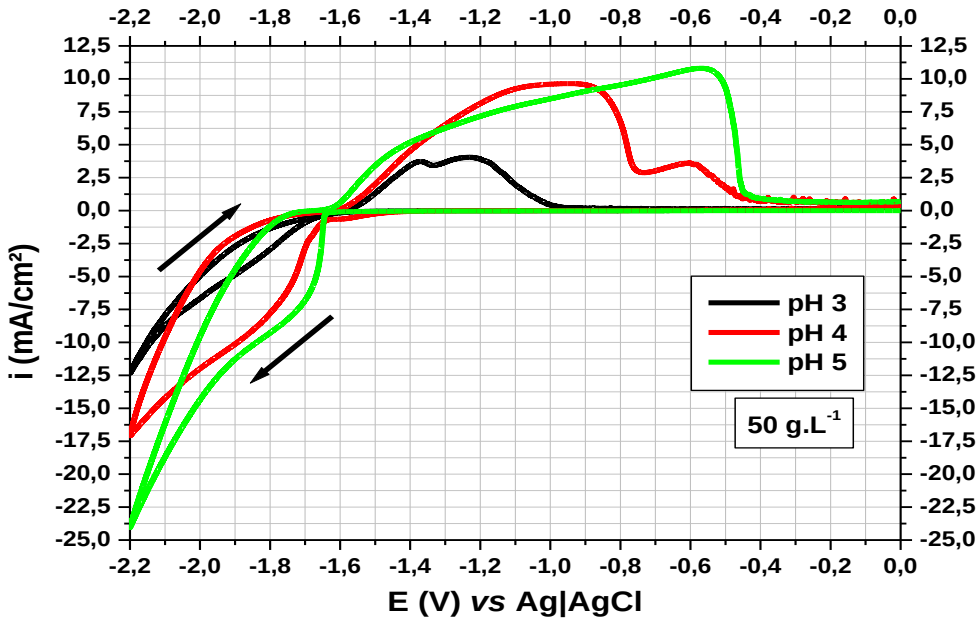

Figura 2. Influência do pH no voltamograma cíclico do cobalto sobre aço inoxidável com concentração de 50 g.L^{-1}, 25 °C e ν=20 mV.s^{-1}.

De acordo com a Fig. 2, o potencial de início do processo de redução foi dado em aproximadamente -1,64 V *vs.* Ag/AgCl (3 M), valor indicado pelo potencial *crossover,* para todos os valores de pH estudados. Este valor indica um retardo na nucleação do cobalto sobre o aço inoxidável. Em relação à eficiência de corrente, o pH atua favorecendo maiores valores desse parâmetro, visto que em valores mais baixos da variável a concentração de íons H^+ é maior, o que aumenta a velocidade da reação de redução do deste íon em comparação com a do cobalto, ou seja, um maior valor da corrente estará sendo consumido pelo hidrogênio para formação de H_2, diminuindo o valor de corrente utilizado na redução do metal.

Segundo Matsushima *et al.* (2006), em pH acima de 4, o mecanismo de deposição do cobalto é dependente dessa variável e caracterizado pela formação de complexos hidroxilados, como $Co(OH)_2$ e $CoOH^+$, enquanto que em pH abaixo de 3, o mecanismo ocorre sob redução direta do íon Co^{2+} e não é dependente do pH. Como se pretende obter cobalto metálico de elevada pureza no depósito, não é viável trabalhar em valores de pH elevados.

A concentração de cobalto atua de forma semelhante ao pH no que concerne à eficiência de corrente. Conforme aumenta-se a concentração desse metal em solução, maior a atividade do mesmo no meio, o que aumenta, consequentemente, a velocidade de redução deste, culminando em maiores valores de eficiência de corrente. Tais fatos podem ser atestados a partir da Figura 3.

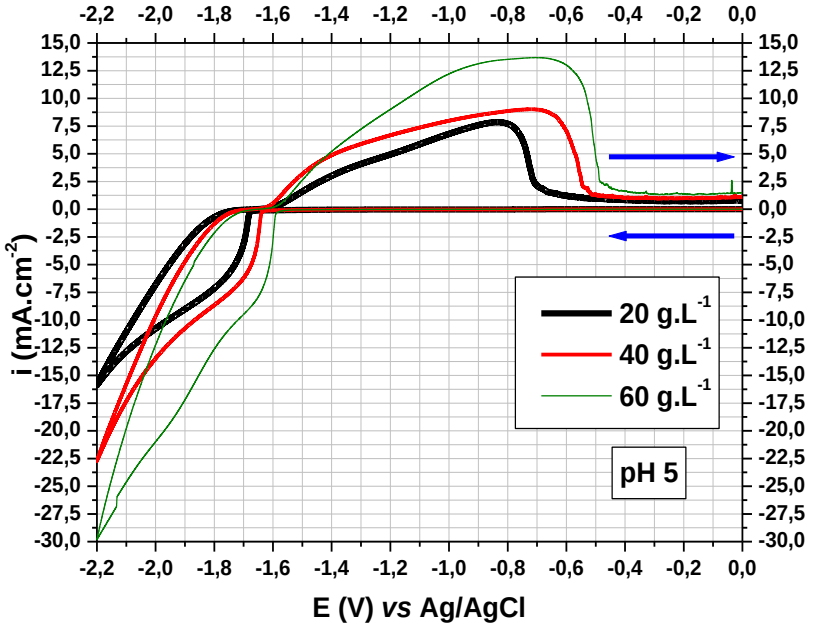

Figura 3. Voltamograma cíclico da influência da concentração de cobalto nas curvas de polarização do metal, em pH 5, a 25 °C e v=20 mV.s^{-1}.

A Fig. 3 mostra que o potencial de início de reação, indicado pelo potencial *crossover*, diminuiu com o aumento da concentração de cobalto, de -1,68, -1,64 e -1,58 V *vs.* Ag/AgCl (3 M) para 20, 40 e 60 g.L^{-1} de cobalto, respectivamente, o que se deve à maior atividade do íon Co^{2+} em solução, facilitando a nucleação do metal na superfície do substrato.

3.2 Testes de eletrólise

A partir dos dados obtidos pela voltametria cíclica, foram realizados os testes de eletrólise para determinar o efeito da densidade de corrente em sua eficiência. Dada a independência do mecanismo de deposição do cobalto em relação ao pH em valores abaixo de 3, incitado por Matsushima *et al.* (2006), foi fixado nos testes o valor de 2,5. De acordo com Lu *et al.* (2018), a temperatura no valor de 55 °C auxilia na inibição tanto da formação de estruturas dendriticas quanto de pites causados pela formação e acúmulo de bolhas de hidrogênio na superfície do depósito.

A densidade de corrente é de fundamental importância no cálculo da eficiência de corrente. Maiores valores desse fator favorecem a reação de redução do hidrogênio em detrimento do cobalto. Na eletrodeposição deste metal, existe um limite de densidade de corrente, onde o potencial aplicado passa a não mais depender do valor dessa variável, logo qualquer valor desta acima do limite passa a ser utilizado somente na formação de H_2, diminuindo o valor da eficiência de corrente a partir deste ponto. A Figura 4 explicita os resultados dos testes de eletrólise com duração de 1 dia, onde foi possível observar a perda de eficiência conforme o aumento da densidade de corrente. A Figura 5 mostra os depósitos obtidos nos testes de eletrólise.

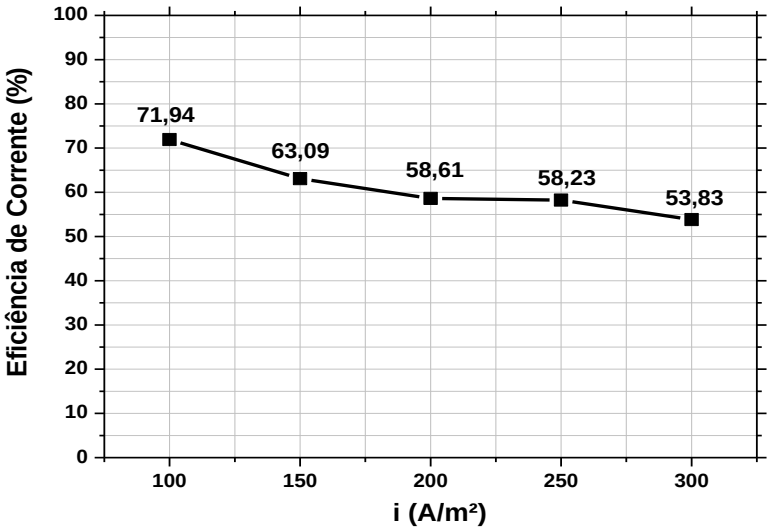

Figura 4. Influência da densidade de corrente na eficiência de corrente nos testes de eletrólise com duração de 1 dia, 55 °C em pH 2,5 e concentração de cobalto de 50 g.L^{-1}.

(A) (B) (C) (D) (E)

Figura 5. Depósitos obtidos a partir dos testes de eletrólise com (A) 100, (B) 150, (C) 200, (D) 250 e (E) 300 A.m^{-2}, por 1 dia em pH 2,5, 55 °C e concentração de cobalto de 50 g.L^{-1}.

De acordo com a Fig. 5, os depósitos mais homogêneos e lisos foram obtidos nos testes com densidade de corrente menor, de 100 e 150 $A.m^{-2}$. No de 200, foram verificadas pequenas rachaduras, enquanto nos testes de 250 e 300 $A.m^{-2}$ os depósitos romperam, devido tanto ao excesso de bolhas de H_2 formadas durante a eletrólise quanto à precipitação local de cristais de $Co(OH)_2$ na estrutura em densidades de corrente maiores, o que causa aumento na tensão interna do depósito. Em 300 $A.m^{-2}$ foi possível notar uma cor cinza mais clara no depósito quando comparado aos outros com densidades de corrente menor. Mesmo após a secagem, água parece ter sido absorvida nas estruturas dos depósitos, justificando a cor mais escura presente em cada depósito. O depósito mais homogêneo, liso e de maior densidade de corrente foi analisado por microscópio portátil digital e MEV, de acordo coma Figura 6.

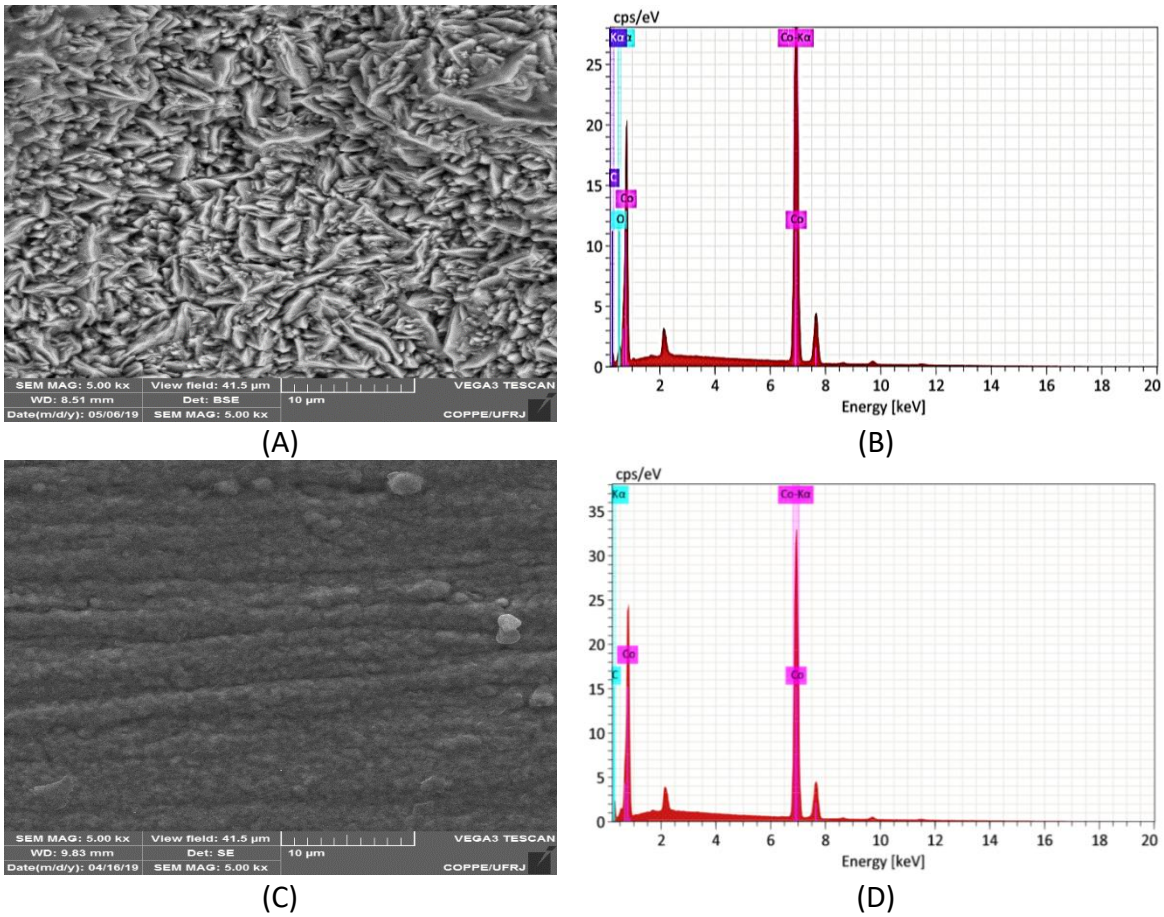

Figura 6. Imagens do depósito obtido com 150 $A.m^{-2}$ a partir MEV com respectivo EDS das superfícies do cobalto voltadas para a solução (A e B) e para o eletrodo de aço inoxidável (C e D).

Pela Fig. 6, foi possível observar as estruturas cristalinas de crescimento do cobalto com a face voltada para a solução (A) e para o substrato (B). Neste último, notou-se que a nucleação seguiu o padrão das ranhuras do eletrodo lixado. Pelos espectros de EDS, verificou-se a presença, além do cobalto, de elementos componentes do lauril sulfato de sódio, como o carbono, atestando que o mesmo controla a eletrodeposição do metal a partir da ocupação de sítios ativos no substrato e no meio do depósito.

4. CONCLUSÕES

Os testes de voltametria permitiram concluir que o aumento do pH e da concentração de cobalto em solução atuaram favorecendo maiores eficiências de corrente. Já a densidade de corrente se comportou de maneira oposta, diminuindo a eficiência conforme o aumento do seu valor. Foi identificado na composição do depósito obtido com 150 $A.m^{-2}$ a presença de impurezas relacionadas ao lauril sulfato de sódio. Além disso, valores altos de densidade provocaram rachaduras na estrutura e delaminação.

5. TRABALHOS FUTUROS

Novos testes de voltametria cíclica deverão ser realizados para analisar a influência da temperatura, de aditivos e de impurezas do processo. Um planejamento de experimentos será feito visando a otimização das condições do processo.

6. AGRADECIMENTOS

Agradeço à CAPES pela bolsa de mestrado.

7. REFERÊNCIAS

Bhavan I. Indian Minerals Yearbook 2017: Cobalt. Part II: Metals & Alloys. Indian Bureau of Mines, Ministry of Mines, Government of India, 56. ed. Nagpur, Março, 2018.

Lu J, Dreisinger D, Glück T. Cobalt Electrowinning – A Systematic Investigation for High Quality Electrolytic Cobalt Production. Hydrometallurgy, 2018;178, p. 19-29.

Matsushima J, Trivinho-Strixino F, Pereira E. Investigation of cobalt deposition using the electrochemical quartz Crystal microbalance", Electrochimica Acta, 2006; 51; p. 1960-1966.

Moskalyk RR, Alfantazi AM. Review of Present Cobalt Recovery Practice. Minerals & Metallurgical Processing, 2000; 17 (4); p. 205-216.

Pletcher D. Industrial Electrochemistry. Chapman and Hall, 2. ed., Nova York, EUA, 1990.

Roberts S, Gunn G. Cobalt. Capítulo 6. Critical Metals Handbook. John Wiley& Sons, Ltd, 1.ed; 2014; p. 122-149.

Sherrit. Bernstein Strategic Decisions Conference Presentation. [Internet] 2019. [citado 2019 Oct 23]. Disponível em: https://s2.q4cdn.com/343762060/files/doc_presentations/2018/09/2018-09-Sherritt-Presentation-to-Bernstein-Conference-Final.pdf.

Sumário Mineral Brasileiro – SMB 2017, [Internet] 2019. [citado 2019 Oct 23]. Disponível em: http://www.anm.gov.br/dnpm/publicacoes/serie-estatisticas-e-economia-mineral/sumario-mineral/sumario-brasileiro-mineral-2017/cobalto_sm_2017.